# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/FR05/000123

International filing date: 20 January 2005 (20.01.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: FR

Number: 0400666

Filing date: 23 January 2004 (23.01.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 27 June 2005 (27.06.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in

compliance with Rule 17.1(a) or (b)





## BREVET D'INVENTION

### CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

#### COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 2 4 MAI 2005

Pour le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIETE
INDUSTRIELLE

SIEGE 26 bis, rue de Saint-Petersbourg 75800 PARIS cedex 08 Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04 Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23 www.inpi.fr 2: I .:



### BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

N° 11354\*03

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI

26 bis, rue de Saint Pétersbourg - 75800 Paris Cedex 08

Pour vous informer : INPI DIRECT

( ) 19 Intelige 0 825 83 85 87

0.15 € TIC/ma

# REQUÊTE EN DÉLIVRANCE page 1/2

BR1

élécopie : 33 (0)1 53 04 52 65	Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire DB 540 @ W / 030103
REMISE DES PIÈCES	NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE
UEU 23 JAN 2004	Cabinet REGIMBEAU
75 INPI PARIS 34 SP	20, rue de Chazelles
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI  0400661	75847 PARIS CEDEX 17
4. 7	FRANCE
PAR L'INPI	3 JAN 2004
Vos références pour ce dossier (facultatif) 241078 D21852 ANB	B E
Confirmation d'un dépôt par télécopie	□ Nº attribué par l'INPI à la télécopie
NATURE DE LA DEMANDE	Cochez l'une des 4 cases suivantes
Demande de brevet	
Demande de certificat d'utilité	
Demande divisionnaire	
Demande de brevel initial	, N° Date
ou demande de certifical d'utilité initial	Date
Transformation d'une demande de	- Annual Control of the Control of t
brevet européen Demande de brevet initial	No Date i I I I
	R MODIFICATION HYDROPHOBE DE CARBOHYDRATES ET DE
POLYMERES  DÉCLARATION DE PRIORITÉ  OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE  LA DATE DE DÉPÔT D'UNE  DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE	Date No
DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE	Date N°  Pays ou organisation Date N°  Pays ou organisation Date N°  S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»
DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE	Date N°  Pays ou organisation Date N°  Pays ou organisation Date N°  S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»
DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE DEMANDEUR (Cochez l'une des 2 case	Date N°  Pays ou organisation Date N°  Pays ou organisation Date N°  S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»
DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE DEMANDEUR (Cochez l'une des 2 case	Date N°  Pays ou organisation Date N°  Pays ou organisation Date N°  S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»  Personne morale Personne physique
DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE  DEMANDEUR (Cochez l'une des 2 case Nom ou dénomination sociale Prénoms	Date N°  Pays ou organisation Date N°  Pays ou organisation Date N°  S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»  Personne morale Personne physique
DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE Nom ou dénomination sociale Prénoms Forme juridique	Date N°  Pays ou organisation Date N°  Pays ou organisation Date N°  Pays ou organisation Date Pays ou organisation N°  Personne N°  SU'
DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE  DEMANDEUR (Cochez l'une des 2 case Nom ou dénomination sociale Prénoms Forme juridique N° SIREN	Date N°  Pays ou organisation Date N°  Pays ou organisation Date N°  S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»  Personne morale Personne physique
DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE Nom ou dénomination sociale Prénoms Forme juridique	Date
DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE  DEMANDEUR (Cochez l'une des 2 case Nom ou dénomination sociale Prénoms Forme juridique N° SIREN	Date N°  Pays ou organisation Date N°  Pays ou organisation Date N°  Pays ou organisation Date Pays ou organisation N°  Personne N°  Silve Personne Morale Personne physique
DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE  Nom ou dénomination sociale Prénoms Forme juridique N° SIREN Code APE-NAF Domicile Rue	Date
DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE  DEMANDEUR (Cochez l'une des 2 case Nom ou dénomination sociale Prénoms Forme juridique N° SIREN Code APE-NAF Domicile ou siège Code postal et ville	Date
DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE  DEMANDEUR (Cochez l'une des 2 case Nom ou dénomination sociale Prénoms Forme juridique N° SIREN Code APE-NAF Domicile ou siège Code postal et ville Pays	Date
DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE  Nom ou dénomination sociale Prénoms Forme juridique N° SIREN Code APE-NAF Domicile ou siège Rue Code postal et ville Pays Nationalité	Date
DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE  DEMANDEUR (Cochez l'une des 2 case Nom ou dénomination sociale Prénoms Forme juridique N° SIREN Code APE-NAF Domicile ou siège Code postal et ville Pays	Date

1er dépôt



### BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ



# REQUÊTE EN DÉLIVRANCE page 2/2



Les demandeurs et les inventeurs sont les mêmes personnes  RAPPORT DE RECHERCHE  Établissement immédiat ou établissement différé  Paiement échelonné de la redevance  (en deux versements)  Oui  Non: Dans ce cas rem  Uniquement pour une dema  Uniquement pour les personne Oui Non  RÉDUCTION DU TAUX	rement des personnes physiques lir le formulaire de Désignation d'inventeur(s) de de brevet (y compris division ét transformati		
Cabinet ou Société  N °de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel  Rue  Adresse  Code postal et ville Pays  N° de téléphone (facultatif)  Adresse électronique (facultatif)  INVENTEUR (S)  Les demandeurs et les inventeurs sont les mêmes personnes  RAPPORT DE RECHERCHE  Paiement échelonné de la redevance (en deux versements)  RÉDUCTION DU TAUX  Code postal et ville  20, rue de Chazelles  7584/ PARIS CEDEX 17  01 44 29 35 00  01 44 29 35 99  info@regimbeau.fr  Les inventeurs sont nécesse  Uniquement pour une dema	lir le formulaire de Désignation d'inventeur(s) de de brevet (y compris division et transformati		
Adresse  Rue  Code postal et ville Pays  N° de téléphone (facultatif) Adresse électronique (facultatif)  INVENTEUR (S)  Les demandeurs et les inventeurs sont les mêmes personnes  RAPPORT DE RECHERCHE  Paiement échelonné de la redevance (en deux versements)  RÉDUCTION DU TAUX  20, rue de Chazelles 75847 PARIS CEDEX I7  01 44 29 35 00 01 44 29 35 99 info@regimbeau fr Les inventeurs sont nécessa  Uniquement pour une dema	lir le formulaire de Désignation d'inventeur(s) de de brevet (y compris division et transformati		
Adresse  Code postal et ville Pays  N° de téléphone (facultatif)  Adresse électronique (facultatif)  INVENTEUR (S)  Les demandeurs et les inventeurs sont les mêmes personnes  Catablissement immédiat ou établissement différé  Paiement échelonné de la redevance (en deux versements)  20, rue de Chazelles  75847 PARIS CEDEX 17  01 44 29 35 00  01 44 29 35 99  info@regimbeau fr  Les inventeurs sont nécesse  Uniquement pour une dema	lir le formulaire de Désignation d'inventeur(s) de de brevet (y compris division et transformati		
Code postal et ville Pays  N° de téléphone (facultatif)  N° de télécopie (facultatif)  Adresse électronique (facultatif)  INVENTEUR (S)  Les demandeurs et les inventeurs sont les mêmes personnes  Cappendia de la redevance (en deux versements)  Code postal et ville  Pays  N° de téléphone (facultatif)  01 44 29 35 00	lir le formulaire de Désignation d'inventeur(s) de de brevet (y compris division et transformati		
N° de téléphone (facultatif)  N° de télécopie (facultatif)  Adresse électronique (facultatif)  INVENTEUR (S)  Les demandeurs et les inventeurs sont les mêmes personnes  Cappendeur de la redevance (en deux versements)  N° de télécopie (facultatif)  01 44 29 35 99  info@regimbeau fr  Les inventeurs sont nécessa  Dui  Non: Dans ce cas rem  Uniquement pour une dema  Litablissement immédiat ou établissement différé  Uniquement pour une dema  Viniquement pour les personnes  Uniquement pour les personnes  Non  RÉDUCTION DU TAUX	lir le formulaire de Désignation d'inventeur(s) de de brevet (y compris division et transformati		
N° de télécopie (facultatif)  Adresse électronique (facultatif)  INVENTEUR (S)  Les demandeurs et les inventeurs sont les mêmes personnes  RAPPORT DE RECHERCHE  Paiement échelonné de la redevance (en deux versements)  RÉDUCTION DU TAUX  01 44 29 35 99 info@regimbeau fr Les inventeurs sont nécessa  Dui  Non:  Dans ce cas rem  Uniquement pour une dema	lir le formulaire de Désignation d'inventeur(s) de de brevet (y compris division et transformati		
Adresse électronique (facultatif)  INVENTEUR (S)  Les demandeurs et les inventeurs sont les mêmes personnes  RAPPORT DE RECHERCHE  Établissement immédiat ou établissement différé  Paiement échelonné de la redevance (en deux versements)  RÉDUCTION DU TAUX	lir le formulaire de Désignation d'inventeur(s) de de brevet (y compris division et transformati		
INVENTEUR (S)  Les inventeurs sont nécessa  Les demandeurs et les inventeurs sont les mêmes personnes  RAPPORT DE RECHERCHE  Établissement immédiat ou établissement différé  Paiement échelonné de la redevance (en deux versements)  RÉDUCTION DU TAUX	lir le formulaire de Désignation d'inventeur(s) de de brevet (y compris division et transformati		
Les demandeurs et les inventeurs sont necessation de la redevance (en deux versements)  Les inventeurs sont necessation de la redevance (en deux versements)  Les inventeurs sont necessation de la redevance con deux versements inventeurs sont necessation de la redevance Uniquement pour une dema Uniquement pour les personne Oui Non	lir le formulaire de Désignation d'inventeur(s) de de brevet (y compris division et transformati		
sont les mêmes personnes  RAPPORT DE RECHERCHE  Établissement immédiat ou établissement différé  Paiement échelonné de la redevance  (en deux versements)  RÉDUCTION DU TAUX  Non: Dans ce cas rem  Uniquement pour une dema  Valuement pour les personne  Oui  Non	de de brevet (y compris division et transformati		
Etablissement immédiat ou établissement différé  Paiement échelonné de la redevance (en deux versements)  RÉDUCTION DU TAUX  Uniquement pour les personne Oui Non	de de brevet (y compris division et transformati		
Paiement échelonné de la redevance  (en deux versements)  RÉDUCTION DU TAUX    Main   Main			
RÉDUCTION DU TAUX			
RÉDUCTION DU TAUX	s physiques effectuant elles-mêmes leur propre dép		
DES REDEVANCES  Uniquement pour les person  Requise pour la première fo	nes physiques  s pour cette invention (joindre un avis de non-imposition)		
D operide affelletif a C	depot pour cette invention Civin Jun		
decision a damission a rassistance	graluite ou indiquer sa référence) : AG		
SEQUENCES DE NUCLEOTIDES	☐ Cochez la case si la description contient une liste de séquences		
Le support électronique de données est joint			
La déclaration de conformité de la liste de			
séquences sur support papier avec le support électronique de données est jointe			
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes			
SIGNATURE DU DEMANDEUR	VISA DE LA PRÉFECTURE		
OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)	OU DE L'INPI		
	^		
921163	The state of the s		

La présente invention concerne de nouveaux esters insaturés activés qui par greffage permettent notamment une augmentation du caractère hydrophobe de polymères fonctionnels.

Les polymères ne possèdent pas toujours des propriétés de surface idéalement adaptées à leur utilisation finale (domaine biomédical, adhésion, techniques séparatives, etc..). Le greffage est une technique permettant de fixer, directement ou indirectement, par liaison covalente à la surface d'un polymère, une ou plusieurs molécules choisies pour leurs propriétés spécifiques. Le greffage modifie donc la chimie de surface du polymère et par là même son comportement de surface. Le polymère possède ainsi de nouvelles propriétés mieux adaptées.

Il est connu que les propriétés physico-chimiques des polymères fonctionnels peuvent être modifiées par greffage sur ces polymères de molécules chimiques. En fonction de la nature de la molécule greffée, les propriétés hydrophiles ou hydrophobes du polymère vont être modifiées, de plus la réactivité du polymère greffé peut également être modifiée si ladite molécule chimique présente des groupements fonctionnels susceptibles de réagir.

L'homme du métier est toujours à la recherche de nouvelles molécules, susceptibles d'être greffées sur un polymère fonctionnel, pour modifier son caractère hydrophobe et/ou sa réactivité.

25 La présente invention concerne des composés de formule (I)

$$Y \longrightarrow O \longrightarrow Z \longrightarrow X$$
 (I)

dans laquelle

30

5

10

X représente un groupement activant la fonction carbonyle située en alpha;

Y représente un radical aliphatique saturé en C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>, linéaire ou ramifié, éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>; et

Z représente un radical aliphatique en  $C_2$ - $C_{10}$  linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé.

Au sens de la présente invention, on entend par groupement activant un groupement électroattracteur ou un groupement électronégatif ayant un effet inductif attracteur et/ou un effet mésomère attracteur. Ce groupement électroattracteur ou électronégatif permet ainsi d'accroître le caractère électrophile du groupement carbonyle, situé en alpha.

- Dans le cadre de la présente invention, on désignera par l'expression « fonction carbonyle activée » la fonction carbonyle du composé de formule (I) située en alpha du groupement activant.
  - Au sens de la présente invention, on entend par l'expression « radical aliphatique insaturé » de préférence un radical alcényle.
- Selon une variante de l'invention, X représente un atome d'halogène, en particulier de chlore, de brome ou de fluor, encore plus avantageusement un atome de chlore. En raison de l'instabilité des iodures d'acides, on préfère ne pas utiliser de composés dans lesquels X représente un atome d'iode. Lorsque X représente un atome de chlore, de brome ou de fluor, il active la fonction carbonyle située en alpha par un effet inductif attracteur.
- Selon une autre variante de l'invention, X représente un groupement activant choisi dans le groupe constitué par un radical hétérocyclique azoté conjugué, tel que le radical imidazolyle, un radical R-C(O)-O-, tel que le radical pivaloyloxy, un radical R-O-C(O)-O-, dans lequel R représente un radical alkyle linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, tel que le radical tertiobutyle, isobutyle, isopropényle, néopentyle.
- Y représente avantageusement un radical -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>- dans lequel n vaut 6 à 20, avantageusement 6 à 15. Dans le cadre de la présente invention, Z représente avantageusement un radical aliphatique en C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, encore plus avantageusement un radical aliphatique choisi dans le groupe constitué par les radicaux -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-, -CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>- et -CH<sub>2</sub>-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-. Un composé avantageux selon la présente invention est un composé pour lequel Z représente le radical aliphatique -(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>- et Y représente le radical octanediyle, de formule -(CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub>-. Le composé préféré selon la présente invention est l'acide pentanedioïque monoundec-10-ényl ester monochlorure, encore dénommé le monoundec-10-ényl ester, monochlorure de l'acide pentandioïque de formule :

Le composé selon l'invention, de formule (I), est particulièrement intéressant du fait que ses deux extrémités sont ensuite susceptibles de réagir avec des composés fonctionnels. En effet, la fonction carbonyle activée et la liaison vinylique sont très réactives.

5 La présente invention concerne également, en tant que produits intermédiaires, des composés de formule (II)

$$\gamma$$
 OH  $\gamma$  OH  $\gamma$  OH

dans laquelle

10

15

20

25

Y représente un radical aliphatique saturé en  $C_6$ - $C_{20}$ , linéaire ou ramifié, éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux alcoxy en  $C_1$ - $C_{10}$ ; et

Z représente un radical aliphatique en C2-C10 linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé.

Y représente avantageusement un radical -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>- dans lequel n vaut 6 à 20, avantageusement 6 à 15. Dans le cadre de la présente invention, Z représente avantageusement un radical aliphatique en C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, encore plus avantageusement un radical aliphatique choisi dans le groupe constitué par les radicaux -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-, -CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>- et -CH<sub>2</sub>-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-. Un composé avantageux selon la présente invention est un composé pour lequel Z représente le radical aliphatique -(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>- et Y représente le radical octanediyle, de formule -(CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub>-.

Les composés de formule (II) sont utilisés en tant que produits intermédiaires, pour la fabrication des composés de formule (I). La fonction acide carboxylique, qui n'est pas suffisamment réactive pour réagir notamment avec des fonctions amines et/ou hydroxyles de polymères par exemple, est ensuite activée.

La présente invention concerne également un procédé de synthèse du composé de formule (I) selon l'invention, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes successives suivantes:

a) formation d'un acide de formule (II) par réaction d'acylation d'un alcool de formule (III)

$$H_2C = CH - Y - CH_2 - OH$$
 (III)

30 avec un anhydride d'acide de formule (IV)

dans lesquelles Y, Z et n ont les même significations que celles données pour la formule (I);

b) formation du produit de formule (I) par substitution du radical -OH de 5 l'acide de formule (II) par un radical X, où X a le même signification que celle donnée pour la formule (I).

La réaction de synthèse de l'étape a) est avantageusement réalisée par mélange de l'anhydride d'acide de formule (IV) et de l'alcool de formule (III) à une température comprise entre 80 et 120°C. Suite à ce mélange, le milieu réactionnel est avantageusement maintenu à une température comprise entre 70 et 120°C pendant une période de temps variant généralement de 30 minutes à 5 heures.

10

25

L'anhydride d'acide de formule (IV) est avantageusement choisi dans le groupe constitué par l'anhydride succinique, l'anhydride glutarique, l'anhydride 3-méthyl-glutarique et l'anhydride 3,3-diméthyl-glutarique.

Selon une variante de l'invention, X représente un atome d'halogène, de préférence de chlore, de brome ou de fluor, encore plus avantageusement un atome de chlore. Lorsque X représente un atome de chlore, on utilise avantageusement à l'étape b) un agent de chloruration choisi dans le groupe constitué par le phosgène, le diphosgène, le triphosgène, le chlorure de thionyle et le chlorure d'oxalyle. Lorsque l'agent de chloruration est le phosgène, le disphogène ou le triphosgène, on utilise un catalyseur choisi dans le groupe constitué par les amides N,N-alkyldisubstitués tels que la diméthylformamide, et de préférence la diisobutylformamide ou la dibutylformamide.

Selon une autre variante de l'invention, X représente un groupement activant choisi dans le groupe constitué par un radical hétérocyclique azoté conjugué, tel que le radical imidazolyle, un radical R-C(O)-O-, tel que le radical pivaloyloxy, un radical R-O-C(O)-O-, dans lequel R représente un radical alkyle linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, tel que le radical tertiobutyle, isobutyle, isopropényle, néopentyle. Lorsque X représente un tel groupement, le radical hydroxyle de l'acide de formule (II) peut être cubstitué lors de l'étape b) par réaction avec un chlorure d'acide ou un chloroformate ou

5

20

par réaction avec le carbonyldiimidazole dans le cas où X représente le radical imidazolyle.

La présente invention concerne aussi l'utilisation de composés de formule (I), pour augmenter le caractère hydrophobe de polymères comportant des fonctions amines par réaction desdites fonctions amines avec la fonction carbonyle activée des composés de formule (I) pour former des liaisons amides. On obtient alors un polymère partiellement ou totalement greffé dont l'hydrophobie est augmentée. La liaison vinylique peut ensuite réagir avec un autre composé mono ou polyfonctionnel.

Le composé de formule (I) peut ainsi être utilisé pour imperméabiliser à l'eau et/ou perméabiliser à la vapeur d'eau des fibres textiles naturelles, notamment des fibres de laine ou de soie, comportant des fonctions amines par formation de liaisons amides entre lesdites fonctions amines des fibres textiles naturelles avec la fonction carbonyle activée du composé de formule (I).

Le greffage, du composé de formule (I), peut être effectué selon des techniques connues, par exemple par trempage.

En parallèle ou conjointement, la présente invention concerne aussi l'utilisation d'un composé de formule (I), pour augmenter le caractère hydrophobe de polymères comportant des fonctions hydroxyles par réaction desdites fonctions hydroxyles avec la fonction carbonyle activée dudit composé de formule (I) pour former une liaison ester. On obtient alors un polymère partiellement ou totalement greffé dont l'hydrophobie est augmentée. La liaison vinylique peut ensuite éventuellement réagir avec un autre composé mono ou polyfonctionnel.

25 Le greffage, du composé de formule (I), peut être effectué selon des techniques classiques.

Ainsi, le composé de formule (I) peut être utilisé pour modifier la réactivité d'oligosaccharides par greffage. Par exemple, on peut modifier le motif saccharose, de formule :

par réaction partielle en milieux aqueux du composé de formule (I), notamment de l'acide pentanedioïque monoundec-10-ényl ester monochlorure, avec le motif saccharose, dont les fonctions hydroxyles ne sont pas protégées, suivi d'un greffage par réaction avec la liaison vinylique de silanes comportant au moins une fonction —Si-H pour conduire à des tensioactifs imperméabilisants.

5

10

15

Notamment, le saccharose, dont les fonctions hydroxyles ne sont pas protégées, peut être estérifié par ajout du composé de formule (I), par exemple de l'acide pentanedioïque monoundec-10-ényl ester monochlorure, sous agitation, à une solution aqueuse de saccharose, avantageusement à 60 % en poids de saccharose par rapport au poids total du mélange, ajustée à un pH basique, avantageusement d'environ 10, par ajout d'une solution de soude.

La présente invention concerne enfin un support à base de fibres textiles naturelles comportant des fonctions hydroxyles et/ou amines sur lequel est greffé au moins un composé de formule (I) selon l'invention, par formation d'une liaison ester et/ou amide avec lesdites fonctions hydroxyles et/ou amines dudit support, à l'exception des supports à base de fibres cellulosiques. Les fibres textiles naturelles sont avantageusement des fibres de soie ou de laine.

Le composé de formule (I) peut être greffé sur ledit support par toute technique de greffage connue de l'homme de métier, telle que par exemple le greffage par solvant ou par trempage. Par exemple, si ledit support est une matière textile, le brevet FR 693 803 décrit un procédé dans lequel on immerge cette matière textile dans une solution comprenant un agent estérifiant, dans un solvant apolaire neutre vis-à-vis de la matière textile, puis on la presse, on la sèche et enfin on la soumet pendant environ 6 heures à une température supérieure à 35 °C, de préférence à une température comprise entre 70 et 100°C.

L'exemple suivant illustre la présente invention sans toutefois en limiter la portée.

# Exemple: Procédé de synthèse de l'acide pentanedioïque monoundec-10-ényl ester monochlorure

1 mol d'anhydride glutarique (C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub>, M=114,1 g/mol) est chargée à température ambiante, c'est-à-dire environ 25°C, dans un réacteur. Cet anhydride glutarique est chauffé jusqu'à une température de 95°C puis on ajoute rapidement, à cette température d'environ 95°C, une mole d'undecenol (C<sub>11</sub>H<sub>22</sub>O, M=170,3 g/mol). Lors de l'addition de l'undecenol, la température du mélange chute jusqu'à environ 75°C. Le mélange est ensuite chauffé jusqu'à une température de 110°C. Au début du chauffage, on observe une forte exothermie, il faut veiller à ce que la température du mélange ne dépasse pas 120°C. Le mélange est maintenu 1h30 à la température de 110°C.

On obtient ainsi l'acide de formule :

5

10

Cet acide est ensuite transformé en chlorure d'acyle par phosgénation.

On ajoute dans le mélange obtenu précédemment, toujours maintenu à une température de 110°C, 0,07% en mole du catalyseur diisobutylformamide puis 1,5 équivalents molaire de phosgène. Le mélange ainsi obtenu est ensuite maintenu à une température de 110°C jusqu'à la fin du dégagement gazeux d'acide chlorhydrique, soit environ pendant 1h30.

Ce mélange est ensuite refroidi jusqu'à une température de 40-45°C puis il subit un dégazage de l'azote à une température de 40-45°C. Enfin, le mélange dégazé est refroidi jusqu'à une température de 20-25°C.

On obtient l'acide pentanedioïque monoundec-10-ényl ester monochlorure avec un rendement molaire de 98%. Le composé ainsi obtenu est un liquide de coloration marron.

La conformité de la structure du composé obtenu est confirmée par identification par spectroscopie RMN<sup>1</sup>H. La pureté du composé, mesurée par argentimétrie, est de 97,7% p/p.

#### REVENDICATIONS

#### 1. Composé de formule (I)

 $Y \longrightarrow Q \longrightarrow X$  (I)

dans laquelle

5

X représente un groupement activant la fonction carbonyle située en alpha;

Y représente un radical aliphatique en  $C_6$ - $C_{20}$  saturé, linéaire ou ramifié, éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux alcoxy en  $C_1$ - $C_{10}$ ; et

- 10 Z représente un radical aliphatique en C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub> linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé.
  - 2. Composé selon la revendication 1, caractérisé en ce que X représente un atome de chlore, de brome ou de fluor, avantageusement le chlore.
- 3. Composé selon la revendication 1, caractérisé en ce que X représente un groupement activant choisi dans le groupe constitué par un radical hétérocycle azoté, un radical R-C(O)-O, et un radical R-O-C(O)-O-, dans lequel R représente un radical alkyle linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>.

#### 4. Composé de formule (II)

$$\gamma$$
 OH  $\gamma$  OH  $\gamma$  (II)

dans laquelle

Y représente un radical aliphatique en  $C_6$ - $C_{20}$  saturé, linéaire ou ramifié, éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux alcoxy en  $C_1$ - $C_{10}$ ; et

- 25 Z représente un radical aliphatique en C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub> linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé.
  - 5. Composé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que Z représente un radical aliphatique choisi dans le groupe constitué par -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-, -CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>- et -CH<sub>2</sub>-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>-.

- 6. Composé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que Z représente le radical aliphatique -(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>- et Y représente le radical octanediyle, de formule -(CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub>-.
- 7. Procédé de synthèse du composé de formule (I) selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 et 5 à 6, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes successives suivantes :
- a) formation d'un acide de formule (II) par réaction d'acylation d'un alcool de formule (III)

$$H_2C=CH-Y-CH_2-OH$$
 (III)

avec un anhydride d'acide de formule (IV)

5

15

dans lesquelles Z, Y et n ont les même significations que celles données pour la formule (I);

- b) formation du produit de formule (I) par substitution du radical -OH de l'acide de formule (II) par un radical X, où X a le même signification que celle donnée pour la formule (I).
- 8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que la réaction de synthèse de l'étape a) est réalisée par mélange à une température comprise entre 80 et 120°C de l'anhydride d'acide de formule (IV) et de l'alcool de formule (III).
- Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que suite audit mélange de
   l'anhydride d'acide de formule (IV) et de l'alcool de formule (III), la température du milieu réactionnel est maintenue à une température comprise entre 70 et 120°C.

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 7 à 9, caractérisé en ce que l'anhydride d'acide de formule (IV) est choisi dans le groupe constitué par l'anhydride succinique, l'anhydride glutarique, l'anhydride 3-méthyl-glutarique et l'anhydride 3,3-diméthyl-glutarique.

5

15

20

- 11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 7 à 10, caractérisé en ce que X représente le chlore.
- 12. Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce que à l'étape b), on utilise un agent de chloruration choisi dans le groupe constitué par le phosgène, le diphosgène, le triphosgène, le chlorure de thionyle et le chlorure d'oxalyle.
  - 13. Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce que lorsque l'agent de chloruration est le phosgène, le diphosgène ou le triphosgène, on utilise un catalyseur choisi dans le groupe constitué par les amides N,N-alkyldisubstituées.
  - 14. Procédé selon l'une quelconque des revendication 7 à 10, caractérisé en ce que X représente un groupement activant choisi dans le groupe constitué par un radical hétérocycle azoté, un radical R-C(O)-O, et un radical R-O-C(O)-O-, dans lequel R représente un radical alkyle linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>.
  - 15. Utilisation d'un composé de formule (I) selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, 5 et 6, pour augmenter le caractère hydrophobe de polymères comportant des fonctions amines par réaction desdites fonctions amines avec ledit composé de formule (I) pour former une liaison amide.
  - 16. Utilisation selon la revendication 15, pour imperméabiliser à l'eau et/ou perméabiliser à la vapeur d'eau des fibres textiles naturelles, notamment des fibres de laine ou de soie.

30

25

17. Utilisation d'un composé de formule (I) selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, 5 et 6, pour augmenter le caractère hydrophobe de polymères comportant des

fonctions hydroxyles par réaction desdites fonctions hydroxyles avec ledit composé de formule (I) pour former une liaison ester.

- 18. Utilisation d'un composé de formule (I) selon l'une quelconque des revendications 1
  à 3, 5 et 6, pour modifier la réactivité d'oligosaccharides par greffage dudit composé de formule (I) au niveau d'au moins une fonction hydroxyle dudit saccharose par formation d'une liaison ester.
- 19. Support à base de fibres textiles naturelles comportant des fonctions hydroxyles et/ou amines sur lequel est greffé au moins un composé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, 5 et 6 par formation d'une liaison ester et/ou amide avec lesdites fonctions hydroxyles et/ou amines dudit support, à l'exception des supports à base de fibres cellulosiques.
- 20. Support selon la revendication 19, caractérisé en ce que les fibres textiles naturelles sont des fibres de soie ou de laine.



### reçue le 19/02/04 D'INVENTION

#### CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg 75800 Paris Cedex 08 Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° ... / ... 1 /1.

(À fournir dans le cas où les demandeurs et les inventeurs ne sont pas les mêmes personnes)

Von mátánama		Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire	DB 113 W / 27060
	es pour ce dossier (faculte	uif)	
M. D. EMKEG	ISTREMENT NATIONAL	4050 AND	
TITRE DE L'I	NVENTION (200 caractères de la company)	ou espaces maximum)	<u> </u>
ESTERS DE POLY	INSATURES ACTIVI MERES	ES POUR MODIFICATION HYDROPHOBE DE CARBOHY.	DRATES ET
LE(S) DEMAN	IDFUR(S) ·		
	I : 12, quai Henri IV 7: En tant qu'inventei	5004 PARIS - FRANCE	
Nom	THE PART OF INVENTED	JR(S):	
Prénoms			
Adresse	Rue	FERRUCCIO Laurence	
	Code postal et ville	30, Domaine du Guichet	rt Le Grand
Société d'ap	partenance (facultatif)	71010 V.	it Le Giand
Nom Nom			
Prénoms			
Adresse	Rue	IERNO Hélène	
	Code postal et ville	6, rue Maurice Boyau 91220 Breti	
	partenance (facultatif)	Sur/Orge 91220 Brefi	gny
Nom			
Prénoms			
Adresse	Rue		
	Code postal et ville		
	partenance (facultatif)		
S'il y a plus c	le trois inventeurs, utilisez p	lusieurs formulaires. Indiquez en haut à droite le N° de la page suivi du nom	
DU (DES) DE OU DU MAN	EMANDEUR(S)	A 21/63	bre de pages.

\*